

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097938 A1(51) 国際特許分類⁷: C09K 11/00, 11/08, 11/80, H01L 33/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005412

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-103425 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-250079 2004 年 8 月 30 日 (30.08.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 Shiga (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 俊輔 (FUJITA, Shunsuke) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 田部 勢津久 (TANABE, Setsuhisa) [JP/JP]; 〒6038214

京都府京都市北区紫野雲林院町 8 8 - 2 2 7 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 江原 省吾, 外 (EHARA, Syogo et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 5 番 2 6 号 江原特許事務所 Osaka (JP).

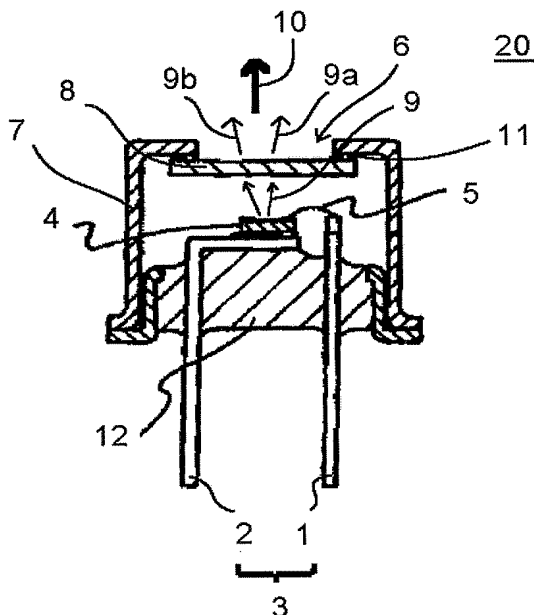
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FLUORESCENT SUBSTANCE AND LIGHT EMITTING DIODE

(54) 発明の名称: 蛍光体及び発光ダイオード



(57) Abstract: A fluorescent substance (8) is attached to the window (6) of a container (7) for housing a light emitting diode (20). A blue exciting light (9) emitted from a blue light emitting diode chip (4) is beamed into the fluorescent substance (8), part of the exciting light (9) is absorbed by the fluorescent substance (8) and wavelength-converted into a yellow fluorescence (9a), and it is emitted from the light emitting diode (20) to the outside. Another part of the exciting light (9) passes through the fluorescent substance (8) to be turned into a transmitting exciting light (9b), and it is emitted to the outside from the light emitting diode (20). The yellow fluorescence (9a) and the blue transmitting exciting light (9b), when mixed, form a white light (10).

(57) 要約: 発光ダイオード 20 の収納容器 7 の窓部 6 に蛍光体 8 が取り付けられている。青色発光ダイオードチップ 4 から発せられた青色の励起光 9 が、蛍光体 8 に入射され、励起光 9 の一部が蛍光体 8 によって吸収されて波長変換され、発光ダイオード 20 から外部に黄色の蛍光 9 a となって発せられる。また、励起光 9 の一部も蛍光体 8 を透過し、透過励起光 9 b となって発光ダイオード 20 から外部に発せられる。黄色の蛍光 9 a と青色の透過励起光 9 b とが混色して、白色光 10 となる。

WO 2005/097938 A1



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

蛍光体及び発光ダイオード

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体及びそれを用いた発光ダイオードに関するものである。

背景技術

[0002] 1993年に発表された青色の発光ダイオード(LED:Light Emitting Diode)により光の3原色RGB(R:赤色、G:緑色、B:青色)のLEDが揃い、これらのLEDを並べて用いることによって白色光を得ることが提案されている。しかし、三色のLEDの発光出力が異なるため、各色発光ダイオードの特性を合致させて白色光を得ることが難しい。また、三原色の発光ダイオードを集合させて、同一平面上に並べても、例えば、液晶用バックライトとしての用途のように、それらの発光ダイオードを接近した位置で視認する場合には、均一な白色光源にすることはできない。また、各色の発光ダイオードの色劣化速度が異なるため、白色光の長期安定性に問題があった。これを解決するために、青色LEDチップと、青色LEDチップから発せられた青色光線によって黄色発光するYAG蛍光体を組合わせたLEDが開発された(例えば、特許文献1:特開2000-208815号公報参照。)。これは、1種類のLEDで白色光が得られるため、低コストで、白色光の長期安定性にも優れる。また、この白色LEDは、従来の照明装置等の光源に比べ、長寿命、高効率、高安定性、低消費電力、高応答速度、環境負荷物質を含まない等の利点を有しているため、現在、ほとんどの携帯電話の液晶バックライトにはこの形態の白色LEDが使用されている。今後はこの白色LEDは、白熱電球や蛍光灯に替わる次世代の光源として照明用途への応用が期待されている。

[0003] しかし、特許文献1に記載の白色LEDは、青色の光を発光する発光素子の上に、粉末状の蛍光体と樹脂からなる複合体(コーティング部材)が設けられた構造を有し、発光素子から発せられた青色の励起光を粉末状の蛍光体に当てることによって、蛍光体から発せられた黄色の蛍光と、樹脂を透過した青色の励起光とが混色して、粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体(コーティング部材)が白色光を発するが、

長期使用時に、この樹脂がLEDチップや蛍光体の発熱、あるいはそれらから発せられる光によって、徐々に劣化して変色し、それが白色発光ダイオードの発光強度や寿命を低下させる原因となっている。

- [0004] また、粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体(コーティング部材)がLEDチップを覆うように固定されるため、その樹脂の塗布条件によっては粉末状の蛍光体と樹脂とからなる複合体(コーティング部材)の厚みにばらつきが生じやすく、それが発光色の色むら原因となっている。また、特許文献1に記載の白色LEDは、蛍光体を固定するための樹脂や、樹脂からなるモールド部材が必要となり、複雑な構造を有する。

発明の開示

- [0005] 本発明は、構造が簡単で、耐熱性、耐光性及び耐候性に優れ、従来の樹脂の劣化による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できる蛍光体及び発光ダイオードを提供することを目的とする。
- [0006] また、本発明は、発光色の色むらを抑制できる蛍光体及び発光ダイオードを提供することを目的とする。
- [0007] 本発明の蛍光体は、単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、励起光の色相に対して補色の蛍光を発し、かつ励起光を一部透過することを特徴とする。
- [0008] このような構成によれば、可視光線からなる励起光を蛍光体に入射すると、それ自身から白色光を発するので、構造が簡単で、且つ、耐熱性、耐光性及び耐候性に優れ、従来の樹脂の劣化による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できる。すなわち、蛍光体が、それ自身を透過した透過励起光と蛍光との混色により、白色光を発光する。また蛍光体が有機物質である樹脂を含まず、耐熱性、耐光性及び耐候性に優れた単一の無機材料からなり、これを発光ダイオード等のデバイスに使用した場合、樹脂を使用せずにデバイスを構成できるため、従来の発光ダイオードにおいて見られるようなLEDチップ等の励起光源や蛍光体自身の発熱、あるいはそれらから発せられる光による樹脂の着色や劣化がない。その結果、発光ダイオード等のデバイスの発光強度が劣化し難く寿命が長くなる。また、高温の厳しい環境下においても、例えば発光ダイオードの収納容器にメタライズ金属等の無機系

の接着剤でこれを固定するような場合でも、発光ダイオードの発光特性が変化し難くなる。また、太陽光等からの紫外線に曝されても、樹脂を含まないため樹脂による着色や劣化がない。また、長期間の高温高湿下(2000時間、温度85℃、湿度85%)の厳しい環境下においても、発光ダイオードの発光特性が変化し難くなる。

- [0009] 本発明の蛍光体は、板形状を有していると、従来の白色発光ダイオードにおける粉末状の蛍光体と樹脂からなる複合体の代替材料として使用できる。
- [0010] また、本発明の蛍光体は、大面積の板状体であれば、その板状体の下面に青色LEDを複数個設置することによって、発光機能と拡散機能を兼ね備えた大面積面発光デバイスの構成部材として利用することが可能である。
- [0011] また本発明の蛍光体は、青色発光ダイオードチップ上に固定せずにカバーガラスとして用いるだけで白色光を発し、シンプルな構造の白色発光ダイオードが得られる。
- [0012] また、本発明の蛍光体は、板形状を有していると、厚みを一定にすることが容易となり、均質な白色光を得ることができる。また、厚みを変化させるだけで、励起光強度と蛍光強度とのバランスを自由に変化させることができるため、所望の色度あるいは色温度の白色光が得られる。
- [0013] 上記した構成において、蛍光体の肉厚が0.1mm〜2mmであると、色温度の高い白色光から低い白色光までの所望の白色光が得られるため好ましい。肉厚が0.1mmよりも薄いと、励起光に対する蛍光強度が小さく、全体として青みが強く白色光が得られ難い。肉厚が2mmよりも厚いと、逆に励起光に対して蛍光強度が強く、黄色味が強く白色が得られにくい。より好ましい肉厚は、0.1〜1mmであり、さらに好ましくは0.3mm〜0.7mmである。
- [0014] 本発明の蛍光体において、可視光線からなる励起光は、中心波長が430〜490nmの光線であり、蛍光は、中心波長が530〜590nmの光線であると、白色光を得やすい。
- [0015] 本発明の蛍光体は、 Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなると、 Ce^{3+} が発光中心となり、青色の励起光を吸収し、黄色の蛍光を発するようになり、青色の励起光の一部が透過し、透過励起光と蛍光の混色により白色光を発

する蛍光体となる。

[0016] また、本発明の蛍光体は、非晶質ガラスを熱処理することによってガーネット結晶を析出する結晶化ガラスからなると、ガーネット結晶が結晶化ガラスのマトリックスガラス中に泡を巻き込むことなく分散して存在する。そのため、蛍光や透過励起光の一部があらゆる方向に散乱して、蛍光体自身が散乱板の役目も果たし、白色光が広角度に広がる。また、マトリックスガラス中又はマトリックスガラスと析出結晶の界面には、二種以上の異なる材料の複合体中又は異なる材料の界面に見られるような泡がないため、蛍光や透過励起光のうち、析出結晶によって散乱しない蛍光や透過励起光が透過しやすく、そのため発光効率が高くなる。

[0017] また、本発明の蛍光体は、結晶化ガラスからなると、用途に応じて、任意形状、例えば、板形状、球形状、非球面レンズ形状、ロッド形状、円筒形状、ファイバー形状等に容易に成形して使用することが可能となる。

[0018] 尚、ガーネット結晶とは、一般的には $A_3B_2C_3O_{12}$ で表される結晶 ($A = \text{Mg, Mn, Fe, Ca, Y, Gd}$ 等; $B = \text{Al, Cr, Fe, Ga, Sc}$ 等; $C = \text{Al, Si, Ga, Ge}$ 等) であり、上記したガーネット結晶として、特に、YAG結晶 ($Y_3Al_5O_{12}$ 結晶) 又はYAG結晶固溶体であると、所望の黄色の蛍光を発するため好ましい。YAG結晶固溶体としては、Yの一部をGd、Sc、Ca及びMgからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、及び／又はAlの一部をGa、Si、Ge及びScからなる群から選択された少なくとも1種の元素で置換したYAG結晶固溶体であってもよい。

[0019] 発光中心となる Ce_2O_3 は0.01〜5モル%含有することが好ましい。 Ce_2O_3 の含有量が0.01モル%よりも少ないと、発光中心成分としての役割を果たし難く、蛍光強度が充分でない。また、5モル%よりも多いと、濃度消光により発光効率が低くなるため好ましくない。 Ce_2O_3 の好ましい範囲は0.01〜4モル%であり、より好ましくは0.3〜3モル%である。

[0020] 本発明の蛍光体は、例えば、モル%で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10〜60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15〜50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5〜30%、 Li_2O 0〜25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0〜15%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有してなる結晶化ガラスからなることが好ましい。

[0021] また、本発明の蛍光体は、モル%で SiO_2 10〜50%、 Al_2O_3 15〜45%、 Y_2O_3

5〜30%、 GeO_2 0〜15%、 Gd_2O_3 0〜20%、 Li_2O 0〜15%、 $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Sc}_2\text{O}_3$ 0〜30%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有してなる結晶化ガラスからなることがより好ましい。

[0022] 次に、本発明の結晶化ガラスの組成を限定した理由を次に示す。

[0023] SiO_2 と B_2O_3 は、ガラスの網目形成酸化物で、母ガラス作成時にともに失透を抑制する成分であり、 SiO_2 と B_2O_3 の含有量は含量で10〜60モル%であることが好ましい。 SiO_2 と B_2O_3 の含量が10モル%よりも少ないとガラス化せず、60モル%よりも多いと所望の結晶が析出しにくくなる。 SiO_2 と B_2O_3 の含量の好ましい範囲は、30〜47モル%である。 SiO_2 の含有量は10〜50モル%であることが好ましい。 SiO_2 が10モル%よりも少ないとガラス化しにくく、50モル%よりも多いと所望の結晶が析出しにくくなる。

[0024] Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 も、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、化学的耐久性を向上させる成分であり、 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含有量は含量で15〜50モル%であることが好ましい。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含有量が含量で15モル%よりも少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、また、化学的耐久性が低下する。また50モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるとともにガーネット結晶が析出しにくくなるため好ましくない。 Al_2O_3 と Ga_2O_3 と GeO_2 の含量の好ましい範囲は、20〜40モル%である。 Al_2O_3 の含有量は15〜45モル%であることが好ましい。 Al_2O_3 含有量が15モル%よりも少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、また、化学的耐久性が低下しやすい。また45モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるとともに、異種結晶が析出するため好ましくない。また、 GeO_2 はガーネット結晶中に一部固溶し、結晶析出量を増加させる効果を有する。 GeO_2 の含有量は0〜15モル%であることが好ましい。

[0025] Y_2O_3 と Gd_2O_3 は、ガーネット結晶の構成成分であるとともに、Ceの均一分散能を向上させ、濃度消光を抑制する成分であり、 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量は含量で5〜30モル%であることが好ましい。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含有量が含量で5モル%よりも少ないと、ガーネット結晶が析出しにくく、30モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなるため好ましくない。 Y_2O_3 と Gd_2O_3 の含量の好ましい範囲は、10〜25モル%である。 Y_2O_3 含有量は5〜30モル%であることが好ましい。 Y_2O_3 の含有量が5モル%よりも少ないと

、ガーネット結晶が析出しにくく、30モル%よりも多いと、ガラス化しにくくなると共に、異種結晶が析出するため好ましくない。また、 Gd_2O_3 は蛍光波長を長波長化する効果や、母ガラスを作成する際ガラス化範囲を広げる効果も有する。 Gd_2O_3 の含有量は0〜20モル%であることが好ましい。 Gd_2O_3 が20モル%よりも多い場合はガーネット結晶が析出しにくくなる。

[0026] Li_2O は、結晶サイズを粗大化させず、また析出結晶量を減少させずに網目修飾酸化物としてガラスの粘性を調整する成分であり、 Li_2O の含有量は0〜25モル%であることが好ましい。 Li_2O が25モル%よりも多いとガラス成型時に多量の失透が発生しガラス化しにくく、結晶化のための熱処理を行っても失透が消失せず好ましくない。特に Li_2O が2モル%よりも多いと、ガーネット結晶が析出しやすくなるため好ましい。 Li_2O の好ましい範囲は、2〜16モル%であり、さらに好ましい範囲は、2.5〜4.8モル%である。また Li_2O が4モル%よりも少ない場合、及び Li_2O が4モル%以上であっても SiO_2 と B_2O_3 の含量が40.5モル%以上である場合には、ガラス成形時に全く失透が見られないためより好ましい。尚、 Li_2O が4モル%よりも多く且つ SiO_2 と B_2O_3 の含量が40.5モル%よりも少ない場合には、ガラス成形時に少量の失透が見られることがあるが、この失透は結晶化のための熱処理によって消失し、緻密なガーネット結晶が析出するため特に問題はない。

[0027] ZrO_2 と TiO_2 は、含量で15モル%まで含有させることが可能であるが、 ZrO_2 と TiO_2 を含有しなくてもガーネット結晶は析出する。むしろ ZrO_2 と TiO_2 が少ないほど、例えば3モル%よりも少ない、より好ましくは本質的に含有しないと、発光効率が高くなるため好ましい。また、 ZrO_2 と TiO_2 の含有量が含量で15モル%よりも多い場合は、所望の結晶が析出しにくくなるため好ましくない。ここで、「本質的に含有しない」とは、全く含有しない場合(含有量0%)のほか、含有量がモル%で0.1%以下とごく微量である場合も含む意味である。

[0028] CaO 、 MgO 、 Sc_2O_3 はガーネット結晶中に固溶し、 Ce の発光波長を調整することができる成分である。 CaO 、 MgO 、 Sc_2O_3 は含量で0〜30モル%含有することが好ましい。30モル%よりも多いと失透する。

[0029] 上記した成分以外にも、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 等を単独又は含量で15モル%

まで添加できる。

[0030] また、本発明の発光ダイオードは、上記構成の蛍光体を用いてなるため、可視光線からなる励起光を入射すると、透過励起光と蛍光との混色により白色光を発し、蛍光体が有機物質である樹脂を含まず、耐熱性、耐光性及び耐候性に優れた単一の無機材料からなり、しかも樹脂を使用せずに固定できるため、従来の発光ダイオードにおいて見られるようなLEDチップや蛍光体の発熱、あるいはそれらから発せられる光による樹脂の着色や劣化がない。その結果、発光強度が劣化し難く、白色光の色の長期安定性に優れ、寿命が長くなる。

[0031] また、本発明の結晶化ガラスは、 Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなるため、 Ce^{3+} が発光中心となり、青色の励起光を吸収し、黄色の蛍光を発し、青色の励起光の一部が透過し、透過励起光と蛍光の混色により白色光を発する蛍光体となる。

[0032] また、本発明の結晶化ガラスは、非晶質ガラスを熱処理することによってガーネット結晶を析出してなり、ガーネット結晶が結晶化ガラスのマトリックスガラス中に泡を巻き込むことなく分散して存在している。そのため、本発明の結晶化ガラスを蛍光体として使用した場合には、蛍光や透過励起光の一部があらゆる方向に散乱して、蛍光体自身が散乱板の役目も果たし、白色光が広角度に広がる。また、マトリックスガラス中又はマトリックスガラスと析出結晶の界面には、二種以上の異なる材料の複合体中又は異なる材料の界面に見られるような泡がないため、蛍光や透過励起光のうち、析出結晶によって散乱しない蛍光や透過励起光が透過しやすく、そのため発光効率が高くなる。

[0033] また、本発明の結晶化ガラスは、上記した組成となるように熔融し、ロール成形、鋳込み成形体からの切り出し、スロットダウン成形、オーバーフロー成形、ダウンドロー成形、ダンナー成形、リドロー成形等の一般的なガラス板の成形方法によって任意形状、例えば、板形状、球形状、非球面レンズ形状、ロッド形状、円筒形状、ファイバー形状等の結晶性ガラスを作製することができる。次いで、結晶性ガラスを、1150～1600℃、好ましくは1200～1500℃で0.5～20時間熱処理すると、YAG結晶又はYAG結晶固溶体を析出させることができるため好ましい。また、結晶化後に、所望の形状に加工してもよい。

図面の簡単な説明

- [0034] 図1は、実施の形態に係る発光ダイオードを示す断面図である。
- 図2は、実施例1及び比較例1の反射蛍光スペクトルを示すグラフである。
- 図3は、実施例1及び実施例9の透過光スペクトルを示すグラフである。
- 図4は、実施例13について、肉厚を0.2mm〜1.0mmまで変化させたときの透過光の色度を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 実施の形態に係る発光ダイオード20は、例えば、図1に示すように、カソードリード端子1とアノードリード端子2とを備えたステム3と、アノードリード端子2に接続された青色発光ダイオードチップ4と、青色発光ダイオードチップ4とカソードリード端子1を接続する金属線5と、ステム3とともに青色発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、青色発光ダイオードチップの上方に窓部6が形成された収納容器7と、収納容器7の窓部6に取り付けられた蛍光体8とを具備している。そのため、この窓部6は、カバーガラスとしての機能だけでなく、蛍光体としての機能も果たすことができ、すなわち、青色発光ダイオードチップ4から発せられた青色の励起光9が、蛍光体8に入射され、励起光9の一部が蛍光体8によって吸収されて波長変換され、発光ダイオード20から外部に黄色の蛍光9aとなって発せられる。また、励起光9の一部も蛍光体8を透過し、透過励起光9bとなって発光ダイオード20から外部に発せられる。黄色の蛍光9aと青色の透過励起光9bとが混色して、白色光10となる。
- [0036] また、蛍光体8は、金属製の収納容器7に接着剤11によって固定されるが、接着剤11が樹脂製接着剤であっても、励起光9が直接接着剤11に当たらないため、劣化しにくく、たとえ蛍光体8が発熱して接着剤11が変色しても、蛍光9aや透過励起光9bに悪影響を与えることはない。また接着剤11が低融点ガラスからなると、蛍光体8が発熱しても接着剤11が劣化することがないため好ましい。また、ステム3と収納容器7を、樹脂製又は低融点ガラスからなるシール材12で気密封止できるが、特に低融点ガラスからなるシール材12によって気密封止してなると、シール材12の劣化が少なく信頼性が高くなるため好ましい。また、蛍光体8は、0.1〜2mmの肉厚であると、励起光が透過しやすく、色温度の高い白色光から低い白色光までの所望の白色光が

得られるため好ましい。肉厚の好ましい範囲は0.2～1mmである。また、蛍光体8の端部は、欠けにくいように面取りしてあることが好ましい。

実施例

[0037] 以下、実施例について説明する。

[0038] 表1は本発明の実施例1～8を、表2は実施例9～16を、表3は実施例17～24を、表4は比較例1～3を示す。また、図2は、実施例1、及び市販のCe:YAG蛍光体(粉末)において試料表面で励起光を反射させた際の蛍光スペクトルを示すグラフである。図3は、実施例1及び9において、励起光を透過させた際の透過光スペクトルを示すグラフである。図4は実施例13について、肉厚を0.2mm～1.0mmまで変化させたときの透過光の色度を示す図である。

[0039] [表1]

モル%	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
SiO ₂	36.0	31.2	42.9	40.4	44.1	40.4	36.7	46.3
B ₂ O ₃	0.0	6.2	0.0	0.0	0.0	5.2	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	30.9	17.8	22.1	19.4	22.6	15.3	34.0	28.4
Ga ₂ O ₃	0.0	12.2	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	18.1	12.2	20.1	24.4	13.6	9.7	14.9	12.4
Gd ₂ O ₃	0.0	5.2	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	0.0
Li ₂ O	9.6	9.3	9.6	10.1	15.1	13.3	9.2	7.7
TiO ₂	3.0	3.2	3.0	3.2	2.5	0.0	2.8	2.8
ZrO ₂	1.9	2.2	1.9	2.0	1.7	4.8	1.9	1.9
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.5	0.5
ガラス化	△	△	○	△	○	○	△	○
結晶化温度	1500℃	1400℃	1450℃	1450℃	1450℃	1450℃	1400℃	1400℃
析出結晶	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG
発光特性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0040] [表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
SiO ₂	40.9	40.1	35.8	38.9	42.3	35.1	45.9	42.3
B ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	5.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	35.0	34.3	30.7	35.0	34.2	34.3	23.6	34.2
Y ₂ O ₃	20.6	20.1	18.0	20.6	20.0	20.1	14.2	11.9
Gd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.2
Li ₂ O	3.0	5.0	15.0	3.0	3.0	5.0	15.8	3.0
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	△	△	○	○	△	○	○
結晶化温度	1400°C	1450°C	1450°C	1400°C	1400°C	1450°C	1400°C	1380°C
析出結晶	YAG	YAG	YAG	YAG	YAG	YAG	YAG	YAG S.S.
発光特性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0041] [表3]

モル%	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
SiO ₂	42.3	43.6	33.7	34.6	33.8	39.3	33.8	33.8
B ₂ O ₃	0.0	0.0	7.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	34.2	29.7	34.6	35.5	35.7	34.2	33.7	33.7
GeO ₂	0.0	0.0	0.0	5.4	6.0	0.0	6.0	4.6
Y ₂ O ₃	7.8	23.1	20.3	20.8	12.4	20.0	10.4	10.4
Gd ₂ O ₃	12.2	0.0	0.0	0.0	8.5	0.0	8.5	8.5
Li ₂ O	3.0	3.1	3.0	3.1	3.1	3.0	3.1	3.1
CaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	2.0	1.4
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
Sc ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	○	○	○	○	○	○	○
結晶化温度	1380°C	1380°C	1380°C	1440°C	1430°C	1450°C	1450°C	1450°C
析出結晶	YAG S.S.	YAG	YAG	YAG	YAG S.S.	YAG	YAG S.S.	YAG S.S.
発光特性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0042] [表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
SiO ₂	58.0	36.0	38.9
B ₂ O ₃	4.3	0.0	2.0
Al ₂ O ₃	14.8	30.9	35.0
Ga ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0
Y ₂ O ₃	12.2	18.1	20.6
Gd ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0
Li ₂ O	7.5	9.6	3.0
TiO ₂	1.5	3.0	0.0
ZrO ₂	1.2	1.9	0.0
Ce ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
ガラス化	○	△	○
結晶化温度	1400℃	—	—
析出結晶	異種結晶	—	—
発光特性	×	×	×

[0043] 実施例及び比較例の結晶化ガラスは以下のようにして作製した。

[0044] まず、表1〜4に示した組成となるように調合したガラス原料を白金坩堝に入れ、1650℃にて3時間熔融した後、融液をカーボン板上に流し出すことによって結晶性ガラスを得た。次いでこれらの結晶性ガラスを表1〜4に示す熱処理温度で5〜20時間熱処理することによって実施例1〜24及び比較例1の結晶化ガラスを得た。尚、実施例1、2、4、7、10、11及び14については、ガラス成型時に少量の失透が見られたが、この失透は結晶化のための熱処理によって消失し、緻密なガーネット結晶が析出した。比較例2は、実施例1の結晶性ガラス、比較例3は、実施例12の結晶性ガラスであって、ともに熱処理を行わなかった。

[0045] 表1、2からわかるように、実施例1、3〜5及び7〜15、18〜20、22ではYAG結晶が析出し、実施例2、6、16、17、21、23及び24ではYAG結晶固溶体が析出していた。また、図2に示すように、反射蛍光スペクトル測定において、実施例1では、中心波長540nmにピークを持つ黄色い蛍光と、中心波長460nmにピークを持つ青色の励起光を有する蛍光スペクトル(A)が観測された。また、板状試料の励起光入射面と反対の表面からは、白色光が発せられていることが肉眼で確認できた。また、実施例1の反射蛍光強度は、市販の蛍光体粉末体(化成オプトニクス(株)製P46-Y3)の蛍光スペクトル(B)の蛍光強度よりも高く、十分な蛍光強度を示した。尚、実施例2〜15についても、実施例1と同様の反射蛍光スペクトルが得られた。また、図3に示すように、実施例1(C)と実施例9(D)において、460nmにピークを持つ青色の励起

光スペクトルと、波長変換され、540nmにピークを持つ黄色の蛍光スペクトルが観測され、特に TiO_2 及び ZrO_2 を含有しない実施例9(D)において、それらのスペクトル強度が高かった。また、実施例13について、800℃で1時間熱処理した際、熱処理前の発光強度に対する熱処理後の発光強度が95%以上であり、耐熱性に優れていた。また、実施例13について、温度85℃、湿度85%の環境下で2000時間処理する前の発光強度に対する処理後の発光強度が97%以上であり、耐候性に優れていた。

[0046] また、図4に示すように、結晶化ガラスの肉厚を0.2～1.0mmまで変化させ、それを透過して発する光の色度を積分球内で測定し、解析ソフトによって計算したところ、肉厚が薄い場合には、青味がかかった白色光(x値及びy値が小さい)を発するが、肉厚が大きくなるにつれて、黄色味がかかった白色光(x値及びy値が大きい)を発するようになる。このように、結晶化ガラスの肉厚を変化させることによって所望の白色光が得られることがわかった。

[0047] 一方、比較例1は、ガラス化はしたが、析出結晶は、YAG結晶以外の異種結晶(イットリウムシリケート)であったため、蛍光強度が低く、また、蛍光の中心波長も540nmよりも短波長側に存在し(450nm)、黄色の蛍光は見られなかった。また、比較例2及び3は、YAG結晶を含まないため、全く蛍光を発しなかった。

[0048] 尚、析出結晶種は、粉末X線回折法により同定した。

[0049] また、反射蛍光特性(スペクトル)は汎用の蛍光スペクトル測定装置を用い、励起波長460nmの光を試料の片面に入射し、その面から発せられた光を検出器により検出して測定した。尚、蛍光スペクトル測定において、実施例1は、作製した結晶化ガラス板を20×20×0.5mmに加工したものをサンプルとした。また、市販の蛍光体粉末の場合は、プレス成形した厚さ1mmの板状体を測定試料とした。

[0050] 透過光スペクトルは、励起波長460nmの光を試料の片面に入射し、その面の反対側の面から発せられた光を汎用の蛍光スペクトル測定装置を用いて測定した。尚、試料厚さは、0.4mmとした。

[0051] 表1～3のガラス化において、「○」は、成型時に失透がなく均質なガラスが得られたことを示し、「△」は、成型時に少し失透したことを示す。また、表1～3において、析出

結晶としてYAG結晶が析出したものについては“YAG”とし、YAG結晶固溶体が析出したものについては“YAGs.s.”とし、それ以外のものは異種結晶とした。また、発光特性については中心波長が530～590nmの蛍光スペクトルが得られる場合は“○”、それ以外は“×”とした。

産業上の利用可能性

- [0052] 以上説明したように、本発明の蛍光体は、青色LEDと組み合わせることにより、すなわち可視光線からなる励起光を入射すると、それ自身から白色光を発するので、構造が簡単で、且つ、耐熱性、耐光性及び耐候性に優れ、樹脂の劣化による発光ダイオード等のデバイスの発光強度劣化や短寿命化を抑制できるため、照明装置、車載用、表示板、液晶用バックライト等を使用される白色発光ダイオードにおける粉末状の蛍光体と樹脂からなる複合体(コーティング部材)の代替材料として、あるいは発光機能と拡散機能を兼ね備えた大面積面発光デバイスの構成部材として好適である。
- 。

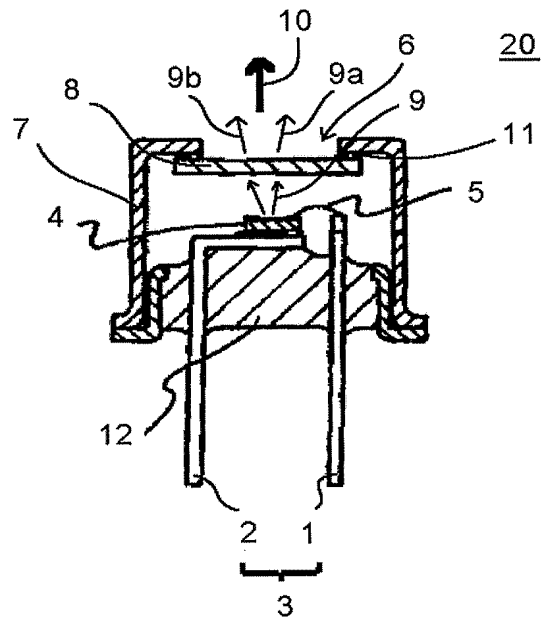
請求の範囲

- [1] 単一の無機材料からなり、可視光線からなる励起光を入射すると、該励起光の色相に対して補色の蛍光を発し、かつ該励起光を一部透過することを特徴とする蛍光体。
- [2] 板形状を有することを特徴とする請求の範囲1に記載の蛍光体。
- [3] 肉厚が0.1mm〜2mmであることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載の蛍光体。
- [4] 前記可視光線からなる励起光は、中心波長が430〜490nmの光線であり、前記蛍光は、中心波長が530〜590nmの光線であることを特徴とする請求の範囲1〜3のいずれかに記載の蛍光体。
- [5] Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなる結晶化ガラスからなることを特徴とする請求の範囲1〜4のいずれかに記載の蛍光体。
- [6] 前記ガーネット結晶がYAG結晶又はYAG結晶固溶体であることを特徴とする請求の範囲5に記載の蛍光体。
- [7] Ce_2O_3 を0.01〜5モル%含有することを特徴とする請求の範囲5又は6に記載の蛍光体。
- [8] モル%で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10〜60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15〜50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5〜30%、 Li_2O 0〜25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0〜15%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有する結晶化ガラスからなることを特徴とする請求の範囲1〜7のいずれかに記載の蛍光体。
- [9] TiO_2 及び ZrO_2 を本質的に含有しないことを特徴とする請求の範囲8に記載の蛍光体。
- [10] モル%で SiO_2 10〜50%、 Al_2O_3 15〜45%、 Y_2O_3 5〜30%、 GeO_2 0〜15%、 Gd_2O_3 0〜20%、 Li_2O 0〜15%、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 0〜30%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有する結晶化ガラスからなることを特徴とする請求の範囲1〜9のいずれかに記載の蛍光体。
- [11] 請求の範囲1〜10のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする発光ダイオード。
- [12] カソードリード端子とアノードリード端子とを備えたステムと、アノードリード端子に接

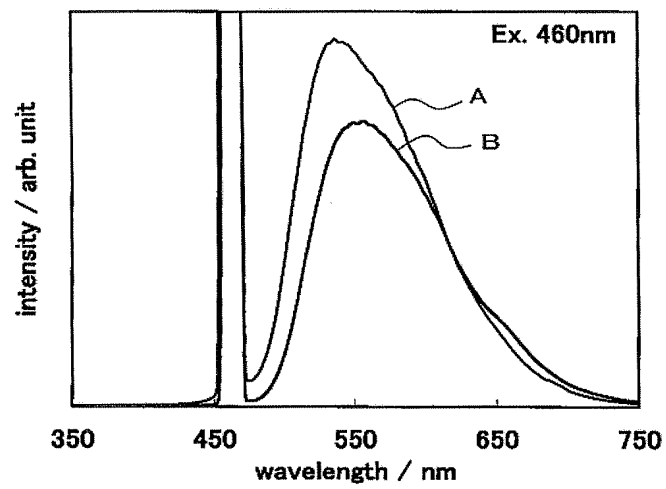
続された発光ダイオードチップと、発光ダイオードチップとカソードリード端子を接続する金属線と、ステムとともに発光ダイオードチップを気密封止するように固定され、発光ダイオードチップの上方に窓部が形成された収納容器と、収納容器の窓部に取り付けられた請求の範囲1〜10のいずれかに記載の蛍光体とを具備してなることを特徴とする発光ダイオード。

- [13] Ce^{3+} を含有し、ガーネット結晶を析出してなることを特徴とする結晶化ガラス。
- [14] 前記ガーネット結晶がYAG結晶又はYAG結晶固溶体であることを特徴とする請求の範囲13に記載の結晶化ガラス。
- [15] Ce_2O_3 を0.01〜5モル%含有することを特徴とする請求の範囲13又は14に記載の結晶化ガラス。
- [16] モル%で、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 10〜60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 + \text{Ga}_2\text{O}_3$ 15〜50%、 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 5〜30%、 Li_2O 0〜25%、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 0〜15%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有してなることを特徴とする請求の範囲13〜15のいずれかに記載の結晶化ガラス。
- [17] TiO_2 及び ZrO_2 を本質的に含有しないことを特徴とする請求の範囲16に記載の結晶化ガラス。
- [18] モル%で SiO_2 10〜50%、 Al_2O_3 15〜45%、 Y_2O_3 5〜30%、 GeO_2 0〜15%、 Gd_2O_3 0〜20%、 Li_2O 0〜15%、 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Sc}_2\text{O}_3$ 0〜30%、 Ce_2O_3 0.01〜5%含有する結晶化ガラスからなることを特徴とする請求の範囲13〜17のいずれかに記載の結晶化ガラス。

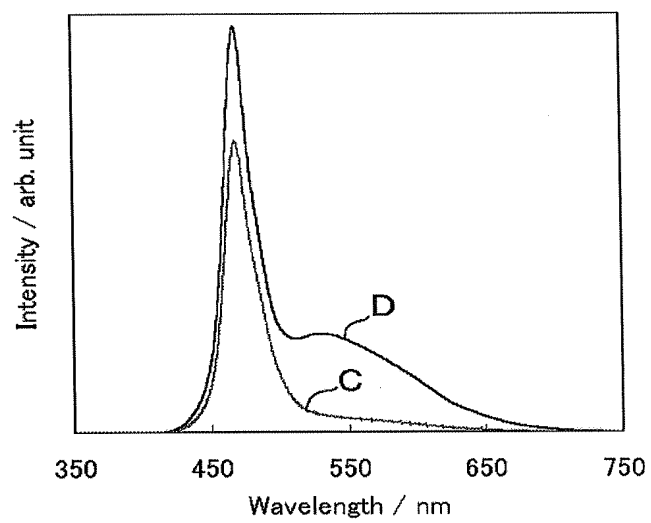
[図1]



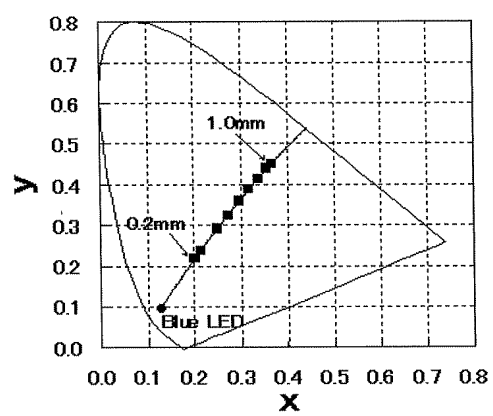
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K11/00, 11/08, 11/80, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K11/00, 11/08, 11/80, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-208740 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 26 July, 2002 (26.07.02), (Family: none)	1-7, 11-15 8-10, 16-18
X A	WO 2002/86978 A1 (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 31 October, 2002 (31.10.02), & EP 1394864 A1 & US 2004/95063 A1	1-7, 11-15 8-10, 16-18
X A	Takashi MUKAI et al., "Hakushoku Oyobi Shigai LED", Oyo Butsuri, 1999, Vol.68, No.2, pages 152 to 155	1-4 5-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July, 2005 (12.07.05)

Date of mailing of the international search report

02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005412

Regarding claims 1-5, 7-13, 15-18:

These claims relate to a fluorescent substance represented by properties only, properties and physically shape only, an activating agent only, or the composition of a crystallized glass at a portion different from the fluorescent substance.

Although these claims include all the fluorescent substances having such properties and the like, what are supported in the description within the meaning of PCT Article 6 and disclosed within the meaning of PCT Article 5 are considered to constitute only very small part of the claimed fluorescent substance.

In addition, since a fluorescent substance represented only by such properties and the like cannot be specified in its scope even when a technical common sense at the time of application is taken into consideration, these claims fail to fulfill the requirement of clearness in PCT Article 6.

Accordingly, our search has been centered around the inventions concerning a fluorescent substance specifically mentioned in the description.

For your reference, full search has been carried out on claims 6 and 14.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C09K11/00, 11/08, 11/80, H01L33/00			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C09K11/00, 11/08, 11/80, H01L33/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAPLUS (STN)、REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 2002-208740 A (日亜化学工業株式会社) 2002. 07. 26 (ファミリーなし)	1-7, 11-15 8-10, 16-18	
X A	WO 2002/86978 A1 (日亜化学工業株式会社) 2002. 10. 31 & EP 1394864 A1 & US 2004/95063 A1	1-7, 11-15 8-10, 16-18	
X A	向井孝志 外, 白色および紫外LED, 応用物理, 1999, 第68巻, 第2号, P. 152-155	1-4 5-18	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 12. 07. 2005		国際調査報告の発送日 02. 8. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 田村 聖子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9051

請求の範囲 1～5、7～13、15～18について

これらの請求の範囲は、性質のみ、性質と物理的形状のみ、付活剤のみ、もしくは蛍光体とは異なる部分の結晶化ガラスの組成で表現された蛍光体にかかるものである。

そして、これらの請求の範囲は、そのような性質等を有するあらゆる蛍光体を包含するものであるが、PCT6条の意味において明細書に裏付けられ、また、PCT5条の意味において開示されているのは、クレームされた蛍光体のごくわずかな部分にすぎないものと認められる。

また、そのような性質等でのみ表現された蛍光体は、出願時の技術常識を勘案してもその範囲を特定できないから、これらの請求の範囲は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

したがって、調査は、明細書に具体的に記載されている蛍光体にかかる発明を中心に行った。また、請求の範囲6及び14については完全な調査を行った。